

SILVER HALIDE EMULSION AND SILVER HALIDE PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL

Publication number: JP11218866

Publication date: 1999-08-10

Inventor: IWAGAKI MASARU; ISHIKAWA SADAYASU

Applicant: KONISHIROKU PHOTO IND

Classification:

- **International:** **G03C1/035; G03C1/015; G03C1/035; G03C1/015;**
(IPC1-7): G03C1/035

- **European:**

Application number: JP19980023374 19980204

Priority number(s): JP19980023374 19980204

Report a data error here

Abstract of JP11218866

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a silver halide emulsion having high sensitivity, excellent pressure resistance and improved cold storage stability of the emulsion, and to provide a silver halide photographic sensitive material using this emulsion. **SOLUTION:** The silver halide emulsion contains silver halide particles having the following features. In the projected area of the whole silver halide particles, $\geq 50\%$ of the area is occupied by particles having ≥ 5 aspect ratio. Particles which give $\geq 80\%$ of the projected area of the whole silver halide particles are flat plate like particles having ≥ 30 dislocation lines in the fringe per one particle, and moreover, both of the coefft. of variation in the distribution of dislocation lines per one particle among particles and the coefft. of variation in the distribution of the silver iodide content per one particle among particles are $\leq 30\%$.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-218866

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月10日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

G 0 3 C 1/035

G 0 3 C 1/035

C

H

M

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願平10-23374

(22) 出願日 平成10年(1998) 2月4日

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿 1 丁目26番 2 号

(72) 発明者 岩垣 賢

東京都目野市さくら町 1 番地コニカ株式会
社内

(72) 発明者 石川 貞康

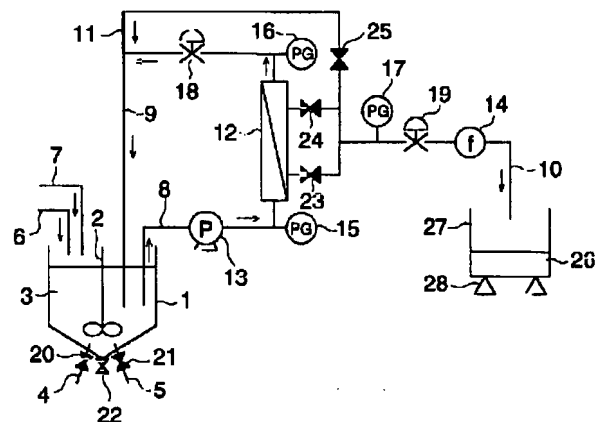
東京都目野市さくら町 1 番地コニカ株式会
社内

(54) 【発明の名称】 ハロゲン化銀乳剤及びハロゲン化銀写真感光材料

(57) 【要約】

【課題】 高感度で耐圧性に優れ、かつ乳剤の冷蔵保存安定性を改良したハロゲン化銀乳剤の提供、更にその乳剤を用いたハロゲン化銀写真感光材料の提供。

【解決手段】 全ハロゲン化銀粒子の投影面積の50%以上がアスペクト比5以上であり、全ハロゲン化銀粒子の投影面積の80%以上の粒子がフリンジ部に1粒子あたり30本以上の転位線を有する平板状粒子であり、かつ、1粒子中の転位線本数の粒子間分布の変動係数と1粒子中の沃化銀含有率の粒子間分布の変動係数が、ともに30%以下であるハロゲン化銀粒子を含有することを特徴とするハロゲン化銀乳剤。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 全ハロゲン化銀粒子の投影面積の50%以上がアスペクト比5以上であり、全ハロゲン化銀粒子の投影面積の80%以上の粒子がフリンジ部に1粒子あたり30本以上の転位線を有する平板状粒子であり、かつ、1粒子中の転位線本数の粒子間分布の変動係数と1粒子中の沃化銀含有率の粒子間分布の変動係数が、ともに30%以下であるハロゲン化銀粒子を含有することを特徴とするハロゲン化銀乳剤。

【請求項2】 全ハロゲン化銀粒子の投影面積の50%以上がアスペクト比5以上であり、全ハロゲン化銀粒子の投影面積の80%以上の粒子が内部に1粒子あたり30本以上の転位線を有する平板状粒子であり、かつ、1粒子中の転位線本数の粒子間分布の変動係数と1粒子中の沃化銀含有率の粒子間分布の変動係数が、ともに30%以下であるハロゲン化銀粒子を含有することを特徴とするハロゲン化銀乳剤。

【請求項3】 全ハロゲン化銀粒子の投影面積の50%以上がアスペクト比5以上であり、全ハロゲン化銀粒子の投影面積の80%以上の粒子が主平面部に1粒子あたり30本以上の転位線を有する平板状粒子であり、かつ、1粒子中の転位線本数の粒子間分布の変動係数と1粒子中の沃化銀含有率の粒子間分布の変動係数が、ともに30%以下であるハロゲン化銀粒子を含有することを特徴とするハロゲン化銀乳剤。

【請求項4】 全ハロゲン化銀粒子の投影面積の50%以上がアスペクト比5以上であり、全ハロゲン化銀粒子の投影面積の80%以上の粒子が頂点近傍に1粒子あたり30本以上の転位線を有する平板状粒子であり、かつ、1粒子中の転位線本数の粒子間分布の変動係数と1粒子中の沃化銀含有率の粒子間分布の変動係数が、ともに30%以下であるハロゲン化銀粒子を含有することを特徴とするハロゲン化銀乳剤。

【請求項5】 ハロゲン化銀粒子の粒径分布の変動係数が25%以下であるハロゲン化銀粒子を含有することを特徴とする請求項1～4のいずれか1項記載のハロゲン化銀乳剤。

【請求項6】 全ハロゲン化銀粒子の投影面積の80%以上がアスペクト比8以上であるハロゲン化銀粒子を含有することを特徴とする請求項1～5のいずれか1項記載のハロゲン化銀乳剤。

【請求項7】 沃化物イオンを、ハロゲン化銀粒子の成長開始から成長終了時までの間の、下式で示される平均粒子間距離が極小値を示す近傍の時期に、添加して形成されたハロゲン化銀粒子を含有することを特徴とする請求項1～6のいずれか1項記載のハロゲン化銀乳剤。
平均粒子間距離＝（反応液の体積／反応液中の成長粒子数）^{1/3}

【請求項8】 前記、請求項1～7から選ばれる少なくとも一つのハロゲン化銀乳剤を含有したハロゲン化銀写

真感光材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はハロゲン化銀乳剤及びハロゲン化銀写真感光材料に関し、更に詳しくは、高感度で耐圧性に優れ、かつ乳剤の冷蔵保存安定性を改良したハロゲン化銀乳剤及びハロゲン化銀写真感光材料に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、コンパクトカメラ及び自動焦点1眼レフカメラ、更にはレンズ付きカメラ等の普及に伴う写真撮影の日常化により、ハロゲン化銀写真感光材料の高機能化、低価格化が強く望まれている。その為に、感度、粒状性、シャープネス等の性能面の改良と共に、製造コストが改善された写真用ハロゲン化銀乳剤の開発が必要とされている。

【0003】また、ハロゲン化銀感光材料は、その製造過程、使用過程で様々な圧力を受ける。例えば、一般写真用ネガフィルムは、製造工程の裁断や穿孔時に大きな圧力を受けるし、カメラ内で搬送される際に曲げられたり擦れたりもする。このように、ハロゲン化銀感光材料に様々な圧力が加わると写真性能に変化が生じることが知られており、これらの圧力に対する耐性を向上させる技術が望まれている。

【0004】ハロゲン化銀乳剤の感度を高める方法として、平板状ハロゲン化銀粒子に転移線を導入する技術が米国特許第4,956,269号に開示されている。一般に、ハロゲン化銀粒子に圧力を加えると、カブリを生じたり減感したりすることが知られているが、転位線を導入した粒子は、圧力が加わるにより著しく減感するという問題を有していた。特開平3-189642号公報には、アスペクト比が2以上でフリンジ部に10本以上の転位線を有する平板状ハロゲン化銀粒子によってしめられ、かつ該平板状ハロゲン化銀粒子のサイズ分布が単分散であるハロゲン化銀乳剤が開示されている。

【0005】より一層の高感度化、高画質化を図るべく、ハロゲン化銀粒子1個当たりの感度／サイズ比を向上させる技術が研究されているが、その一つとして平板状ハロゲン化銀粒子を用いる技術が特開昭58-111935号、同58-111936号、同58-111937号、同58-113927号、同59-99433号等に記載されている。これらの平板状ハロゲン化銀粒子を6面体や8面体、或いは12面体粒子等のいわゆる正常晶ハロゲン化銀粒子と比較すると、ハロゲン化銀粒子の単位体積当たりの表面積が大きくなるため粒子表面により多くの分光増感色素を吸着させることができ、色増感効率の向上を含む高感度化が期待できる。

【0006】一方、ハロゲン化銀写真感光材料の感度や画質の向上を目的としたハロゲン化銀乳剤の改良技術の中で、最も基本的でかつ重要な技術として位置付けられ

るものにハロゲン化銀乳剤の単分散化技術がある。粒径の大きなハロゲン化銀粒子と小さなハロゲン化銀粒子では化学増感や色増感の最適な条件が異なるため、両者が混在した、即ち粒子サイズ分布の広いハロゲン化銀乳剤には最適に化学増感を施すことが難しく、結果としてカブリの増加を招いたり十分な化学増感を行うことができない場合が多い。しかし、単分散な（サイズ分布が狭い）ハロゲン化銀乳剤の場合には、最適な化学増感や色増感を施すことが容易であり、高感度でカブリが低く粒状性に優れたハロゲン化銀乳剤を調製することが可能となる。

【0007】平板状ハロゲン化銀粒子の単分散化技術としては、特開平1-213637号では、平行な双晶面を2枚有する単分散なハロゲン化銀粒子で感度や粒状性等を改良する技術について述べられている。また、特開平5-173268号、及び特開平6-202258号では、粒径分布の小さな平板状ハロゲン化銀乳剤を製造する方法が示されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】近年、ハロゲン化銀写真感光材料の多様化に対応して、その製造においては少量多品種化を余儀なくされている。また、ハロゲン化銀写真感光材料のきめ細かな写真性能の向上のために、ハロゲン化銀乳剤の多種組み合わせ使用が主流となり、言い換えれば、1つのハロゲン化銀写真感光材料に用いる特定のハロゲン化銀乳剤の使用量が減少してきている。更に、ハロゲン化銀乳剤製造拠点とハロゲン化銀写真感光材料生産拠点の多様化、海外移転が進み、ハロゲン化銀乳剤の冷蔵保存安定性の改良が望まれてきている。

【0009】したがって本発明の目的は、高感度で耐圧性に優れ、かつ乳剤の冷蔵保存安定性を改良したハロゲン化銀乳剤を提供することであり、更にその乳剤を用いたハロゲン化銀写真感光材料を提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は、下記構成により達成された。

【0011】(1) 全ハロゲン化銀粒子の投影面積の50%以上がアスペクト比5以上であり、全ハロゲン化銀粒子の投影面積の80%以上の粒子がフリンジ部に1粒子あたり30本以上の転位線を有する平板状粒子であり、かつ、1粒子中の転位線本数の粒子間分布の変動係数と1粒子中の沃化銀含有率の粒子間分布の変動係数が、ともに30%以下であるハロゲン化銀粒子を含有することを特徴とするハロゲン化銀乳剤。

【0012】(2) 全ハロゲン化銀粒子の投影面積の50%以上がアスペクト比5以上であり、全ハロゲン化銀粒子の投影面積の80%以上の粒子が内部に1粒子あたり30本以上の転位線を有する平板状粒子であり、かつ、1粒子中の転位線本数の粒子間分布の変動係数と1粒子中の沃化銀含有率の粒子間分布の変動係数が、ともに

に30%以下であるハロゲン化銀粒子を含有することを特徴とするハロゲン化銀乳剤。

【0013】(3) 全ハロゲン化銀粒子の投影面積の50%以上がアスペクト比5以上であり、全ハロゲン化銀粒子の投影面積の80%以上の粒子が主平面部に1粒子あたり30本以上の転位線を有する平板状粒子であり、かつ、1粒子中の転位線本数の粒子間分布の変動係数と1粒子中の沃化銀含有率の粒子間分布の変動係数が、ともに30%以下であるハロゲン化銀粒子を含有することを特徴とするハロゲン化銀乳剤。

【0014】(4) 全ハロゲン化銀粒子の投影面積の50%以上がアスペクト比5以上であり、全ハロゲン化銀粒子の投影面積の80%以上の粒子が頂点近傍に1粒子あたり30本以上の転位線を有する平板状粒子であり、かつ、1粒子中の転位線本数の粒子間分布の変動係数と1粒子中の沃化銀含有率の粒子間分布の変動係数が、ともに30%以下であるハロゲン化銀粒子を含有することを特徴とするハロゲン化銀乳剤。

【0015】(5) ハロゲン化銀粒子の粒径分布の変動係数が25%以下であるハロゲン化銀粒子を含有することを特徴とする前記1～4のいずれか1項記載のハロゲン化銀乳剤。

【0016】(6) 全ハロゲン化銀粒子の投影面積の80%以上がアスペクト比8以上であるハロゲン化銀粒子を含有することを特徴とする前記1～5のいずれか1項記載のハロゲン化銀乳剤。

【0017】(7) 沃化物イオンを、ハロゲン化銀粒子の成長開始から成長終了時までの間の、下式で示される平均粒子間距離が極小値を示す近傍の時期に、添加して形成されたハロゲン化銀粒子を含有することを特徴とする前記1～6のいずれか1項記載のハロゲン化銀乳剤。

【0018】平均粒子間距離＝（反応液の体積／反応液中の成長粒子数）^{1/3}

(8) 前記、前記1～7から選ばれる少なくとも一つのハロゲン化銀乳剤を含有したハロゲン化銀写真感光材料。

【0019】本発明を更に詳しく説明する。本発明においては、ハロゲン化銀粒子中に転位線を高密度で導入することが重要である。平板粒子中の転位線については、J. F. Hamilton, Phot. Sci. Eng., 11, 57, (1967)や、T. Shiozawa, J. Soc. Phot. Sci. Japan, 35, 213, (1972)に記載されている。

【0020】転位線の導入位置としては、ハロゲン化銀粒子の外周部、フリンジ部、稜線部、頂点部、中心部、内部、主平面部等が知られているが、本発明においては、フリンジ部、内部、主平面部、頂点近傍に高密度で導入されたものである。

【0021】転位線の本数は 本発明においては 1粒

子あたり30本以上であり、好ましくは35本以上50本以下である。転位線の導入位置と本数は、低温での透過型電子顕微鏡を用いた直接的な方法により観察できる。即ち、乳剤から粒子に転位が発生するほどの圧力をかけないように注意して取り出したハロゲン化銀粒子を、電子顕微鏡用のメッシュに乗せ、電子線による損傷（プリントアウトなど）を防ぐように試料を冷却した状態で透過法により観察を行う。この時、粒子の厚みが厚いほど電子線が透過しにくくなるので、高圧型の電子顕微鏡を用いた方がより鮮明に観察することができる。このような方法によって得られた粒子写真から、個々の粒子における転位線の位置及び数を求めることができる。

【0022】転位線の本数が、50本より多くなると確認が困難であり、上限の本数は規定できないが、50本より多くて確認できないハロゲン化銀乳剤であっても、本発明の効果を発揮する。

【0023】ハロゲン化銀粒子への転位線の導入法としては、例えば、沃化カリウムのような沃素イオンを含む水溶液と水溶性銀塩溶液をダブルジェットで添加する方法、もしくは沃化銀微粒子を添加する方法、沃素イオンを含む溶液のみを添加する方法、特開平6-11781号に記載されているような沃素イオン放出剤を用いる方法等の、公知の方法を使用して所望の位置で転位線の起源となる転位を形成することができる。これらの方法の中では、沃素イオンを含む水溶液と水溶性銀塩溶液をダブルジェットで添加する方法や沃化銀微粒子を添加する方法、沃素イオン放出剤を用いる方法が好ましい。

【0024】また、ハロゲン化銀粒子の平均粒子間距離を制御できる製造設備を用いることによって、ハロゲン化銀乳剤への転位線導入効率を飛躍的に高めることが可能である。例えば、ハロゲン化銀粒子の成長過程における転位線導入時の平均粒子間距離を、成長開始時の平均粒子間距離の0.60倍以上1.00倍以下に制御することが好ましく、0.60倍以上0.80以下に制御することがより好ましい。具体的には、転位線導入時の平均粒子間距離の値を0.40 μ m以下に制御することが好ましく、0.30 μ m以下に制御することがより好ましく、0.20 μ m以下に制御することが特に好ましい。

【0025】本発明において、1粒子中の転位線本数の粒子間分布の変動係数は30%以下である。すなわち、個々の粒子中に存在する転位線の本数が一定の方向であり、言い換えれば、粒子ごとの転位線の本数が均一である方向を意味する。

【0026】本発明において、1粒子中の転位線本数の粒子間分布の変動係数は25%以下が好ましく、20%以下であることが特に好ましい。

【0027】本発明において、1粒子中の沃化銀含有率の粒子間分布の変動係数は30%以下である。すなわち、個々の粒子中に存在する沃化銀含有率が一定の方向

であり、言い換えれば、粒子ごとの沃化銀含有率が均一である方向を意味する。

【0028】本発明において、1粒子中の沃化銀含有率の粒子間分布の変動係数は25%以下が好ましく、20%以下であることが特に好ましい。

【0029】本発明において、フリンジ部とは、平板状ハロゲン化銀粒子の外周部を言い、詳しくは平板状ハロゲン化銀粒子の辺から中心にかけての沃化銀の分布において、辺側から見て、初めてある点の沃化銀含有率が増加又は減少した点、あるいは、辺側から見て、初めて粒子全体の平均沃化銀含有率を越えたもしくは下回った点のいずれかに該当する点よりも外側の部分を言う。

【0030】本発明において、ハロゲン化銀粒子のフリンジ部に転位線を導入する技術については、特開平3-189642号、同8-334850号等に開示されている。本発明のポイントは、ハロゲン化銀粒子の投影面積の80%以上に相当する粒子に対して、フリンジ部に転位線を高密度に、すなわち1粒子あたり30本以上の転位線を、しかも粒子ごとの転位線本数が均一になるように導入した平板状ハロゲン化銀粒子である。

【0031】本発明において、粒子内部とは、ハロゲン化銀粒子の表面に存在する銀イオンまたはハロゲン化物イオンによって形成された1原子層よりも内部を言うが、好ましくは、ハロゲン化銀粒子表面より50Å以上の内部を言う。

【0032】本発明において、ハロゲン化銀粒子の内部に転位線を導入する技術については、特開平4-140737号、同4-178643号等に開示されている。本発明のポイントは、ハロゲン化銀粒子の投影面積の80%以上に相当する粒子に対して、粒子内部に転位線を高密度に、すなわち1粒子あたり30本以上の転位線を、しかも粒子ごとの転位線本数が均一になるように導入した平板状ハロゲン化銀粒子である。

【0033】本発明において、粒子の主平面部とは、対向する平行な面からなる外表面对のうち、最も面積が大きい外表面对を言う。本発明においては、主平面部は結晶学で言う{111}面であることが好ましい。粒子体積に対して主平面の面積が大きいことを特徴とする平板状粒子の主平面部に転位線を導入することは、平板状粒子の長所を最大限利用した有効な技術である。

【0034】本発明において、ハロゲン化銀粒子の主平面部に転位線を導入する技術については、特開平4-251241号、同8-334852号等に開示されている。本発明のポイントは、ハロゲン化銀粒子の投影面積の80%以上に相当する粒子に対して、粒子の主平面部に転位線を高密度に、すなわち1粒子あたり30本以上の転位線を、しかも粒子ごとの転位線本数が均一になるように導入した平板状ハロゲン化銀粒子である。

【0035】本発明において、頂点近傍に転位線を導入する技術については、特開平3-175440号、同4

－166926号、同4-149541号、同4-156448号、同4-195035号等に開示されている。本発明のポイントは、ハロゲン化銀粒子の投影面積の80%以上に相当する粒子に対して、粒子の頂点近傍に転位線を高密度に、すなわち1粒子あたり30本以上の転位線を、しかも粒子ごとの転位線本数が均一になるように導入した平板状ハロゲン化銀粒子である。

【0036】平板状ハロゲン化銀粒子の頂点近傍とは、三角形状、四角形状、又は六角形状の外表面を有している場合、平板粒子の中心と各頂点を結ぶ直線において、該中心からx%の位置の点から平板粒子の該頂点を結ぶ2つの辺にそれぞれ垂線をおろし、その2つの垂線と2つの辺に囲まれた領域を言い、平板粒子の厚さ方向を含めた3次元領域である。ここでxの値は、50以上100未満、好ましくは75以上100未満である。

【0037】平板粒子が三角形状の外表面を有している場合は頂点は3個存在し、平板粒子が4角形状の外表面を有している場合は頂点は4個存在し、平板粒子が6角形状の外表面を有している場合は頂点は6個存在するが、それぞれ全ての頂点の近傍に転位線が集中していることが好ましいが、それぞれ最低1個の頂点の近傍に転位線が集中していても本発明の効果が得られる。

【0038】頂点近傍へ転位線を集中して導入する一般的な方法としては、基体の平板粒子の頂点に、基体の平板粒子のハロゲン組成と異なるハロゲン化銀を一旦接合し、その後再び平板粒子を成長させることによって得られる。例えば、基体の平板粒子が沃臭化銀の場合、更に高沃度の沃臭化銀、又は沃化銀、或いは塩化銀、塩臭化銀を接合させればよい。或いは、特開平6-11781号に記載されているような沃化物イオン放出剤を用いる方法がある。特に、p-ヨードアセトアミドベンゼンスルホン酸ナトリウム、2-ヨードエタノール、2-ヨードアセトアミドなどが好ましい。

【0039】平板状ハロゲン化銀粒子は、結晶学的には双晶に分類される。双晶とは、一つの粒子内に一つ以上の双晶面を有する結晶であり、ハロゲン化銀粒子における双晶の形態の分類は、クラインとモイザーによる報文「Photographische Korrespondenz」99巻99頁、同100巻57頁に詳しく述べられている。本発明に係る平板状ハロゲン化銀粒子は、粒子内に1つ又は互いに平行な2つ以上の双晶面を有するものであり、これらの双晶面は平板状粒子の表面を形成する平面の中で最も広い面積を有する面（主平面とも称する）に対してほぼ平行に存在する。本発明における最も好ましい形態は、平行な2つの双晶面を有する場合である。

【0040】本発明においてアスペクト比とは、面積換算粒径と粒子厚さの比（アスペクト比＝直径／厚さ）をいう。ここで、面積換算粒径とは、主平面に対して垂直にその粒子を投影した場合の面積に等しい面積を有する

円の直径を意味する。また、体積換算粒径とは、個々のハロゲン化銀粒子と同一の体積を有する球の直径を意味する。粒子厚さとは、主平面に垂直な方向での粒子の厚さであり、一般に2つの主平面間の距離に一致する。

【0041】面積換算粒径や体積換算粒径を算出するための粒子の投影面積と厚さは以下の方法で求められる。支持体上に内部標準となる粒径既知のラテックスボールと、主平面が基板に平行に配向するようにハロゲン化銀粒子とを塗布した試料を作製し、ある角度からカーボン蒸着によりシャドーを施した後、通常のレプリカ法によってレプリカ試料を作製する。同試料の電子顕微鏡写真を撮影し、画像処理装置等を用いて個々の粒子の投影面積と厚さを求める。この場合、粒子の投影面積は内部標準の投影面積から、粒子の厚さは内部標準と粒子の影（シャドー）の長さから算出することができる。本発明において、アスペクト比、面積換算粒径、粒子厚さ、体積換算粒径の平均値は、上記レプリカ法を用いてハロゲン化銀乳剤に含まれるハロゲン化銀粒子を任意に500個以上測定し、それらの算術平均として求められる値をいう。

【0042】本発明においてハロゲン化銀粒子の体積換算粒径の変動係数とは、上記測定から得られる値を用いて下式によって定義される値である。本発明に係るハロゲン化銀粒子の体積換算粒径の変動係数は0.2以下が好ましく、0.15以下がより好ましく、0.1以下が特に好ましい。

【0043】体積換算粒径の変動係数＝（体積換算粒径の標準偏差）÷（体積換算粒径の平均値）

同様に、上記測定からハロゲン化銀粒子の面積換算粒径の変動係数を求めることができる。ここで、面積換算粒径の変動係数とは下式によって定義される値である。本発明に係るハロゲン化銀粒子の面積換算粒径の変動係数は0.2以下が好ましく、0.15以下がより好ましく、0.1以下が特に好ましい。

【0044】面積換算粒径の変動係数＝（面積換算粒径の標準偏差）÷（面積換算粒径の平均値）

本発明に係るハロゲン化銀乳剤は、該ハロゲン化銀乳剤に含まれるハロゲン化銀粒子の全投影面積の50%以上がアスペクト比5以上の平板状ハロゲン化銀粒子であることが好ましく、全投影面積の50%以上がアスペクト比8以上の平板状ハロゲン化銀粒子であることが更に好ましい。また、該ハロゲン化銀乳剤に含まれるハロゲン化銀粒子の全投影面積の80%以上が本発明に係る平板状ハロゲン化銀粒子であることが好ましい。

【0045】本発明に係る平板状ハロゲン化銀粒子は、粒子内に1つ又は互いに平行な2つ以上の双晶面を有するが、本発明に係る平板状ハロゲン化銀粒子の50%以上が粒子内に互いに平行な2つの双晶面を有する平板状粒子であることが好ましく、80%以上であることがより好ましい。これらの双晶面は過渡型電子顕微

鏡により観察することができる。具体的な方法は次の通りである。まず、含有される平板粒子の主平面が、基板に対してほぼ平行に配向するようにハロゲン化銀乳剤を基板上に塗布し、試料を作製する。これをダイヤモンド・カッターを用いて基板に対して垂直に連続的に切削し、厚さ0.1 μ m程度の連続薄切片を得る。この切片を透過型電子顕微鏡で観察することにより双晶面の存在及びその位置を確認することができる。

【0046】本発明におけるハロゲン化銀粒子の組成としては、沃臭化銀、臭化銀、塩沃臭化銀、塩沃臭化銀であることが好ましい。特にハロゲン化銀乳剤の平均沃化銀含有率が10モル%以下の沃化銀を含有する沃臭化銀であることが好ましく、更には平均沃化銀含有率が1モル%以上10モル%以下であることが好ましく、1モル%以上6モル%以下が特に好ましい。ハロゲン化銀粒子の組成は、EPMA法、X線回折法等の組成分析法を用いて調べることができる。

【0047】本発明に係るハロゲン化銀粒子の表面相の平均沃化銀含有率は、1モル%以上であることが好ましく、2モル%以上20モル%以下であることがより好ましく、3モル%以上15モル%以下が更に好ましい。ここでいうハロゲン化銀粒子の表面相の平均沃化銀含有率は、XPS法又はISS法を用いて求められる値である。例えば、XPS法による表面沃化銀含有率は次のようにして得られる。試料を 1×10^{-4} torr以下の超高真空中で-155℃以下まで冷却し、プローブ用X線としてMgK α をX線源電流40mAで照射し、Ag3d5/2、Br3d、I3d3/2電子について測定する。測定されたピークの積分強度を感度因子で補正し、これらの強度比からハロゲン化銀表面相の沃化銀含有率等の組成を求める。

【0048】また、本発明に係るハロゲン化銀乳剤においては、ハロゲン化銀粒子間の沃化銀含有率がより均一であることが好ましい。即ち、該ハロゲン化銀乳剤における沃化銀含有率の変動係数が30%以下であることが好ましく、更には20%以下である場合がより好ましい。但し、ここでいう変動係数とは沃化銀含有率の標準偏差を沃化銀含有率の平均値で割ったものに100を乗じた値であり、ハロゲン化銀乳剤に含まれるハロゲン化銀粒子を任意に500個以上測定し得られた値をいう。

【0049】写真用ハロゲン化銀粒子は、塩化銀、臭化銀、沃化銀、或いはそれらの固溶体から成る微結晶であるが、その結晶内部にハロゲン化銀組成の異なる2つ以上の相を形成することが可能である。このような構造を有する粒子としては、互いに異なるハロゲン化銀組成を有する内核相と外表相から構成される粒子が知られており、一般にコア/シェル型粒子と呼ばれる。本発明に係るハロゲン化銀粒子は、外表相が内核相より沃化銀含有率が高いコア/シェル型の粒子構造を有するものが

好ましい。

【0050】本発明に係るハロゲン化銀乳剤の調製形態としては、当業界で知られた方法を適宜適用することができる。例えば、ハロゲン化銀粒子形成時の反応液のpAgを制御する、いわゆるコントロールド・ダブルジェット法やコントロールド・トリプルジェット法を用いることができる。また、必要に応じてハロゲン化銀溶剤を用いることができ、有用なハロゲン化銀溶剤としては、アンモニア、チオエーテル、チオ尿素類をあげることができる。チオエーテルに関しては米国特許第3,271,151号、同第3,790,387号、同第3,574,626号等を参考にすることができる。また粒子の調製法としては特に限定はなく、アンモニア法やアンモニアを使わない中性法、酸性法などを用いることができるが、ハロゲン化銀粒子形成時のカブリを抑制できるという観点から、好ましくはpH（水素イオン濃度の逆数の対数）が5.5以下、更に好ましくは4.5以下の環境で粒子を形成することが好ましい。

【0051】本発明に係るハロゲン化銀乳剤は、ハロゲン化銀粒子と共に分散媒を含む。分散媒とは、ハロゲン化銀粒子に対する保護コロイド性を有する化合物であり、核生成工程から粒子成長終了時に渡って存在させることが好ましい。本発明に好ましく用いることができる分散媒には、ゼラチンと保護コロイドポリマーがある。ゼラチンとしては、通常分子量10万程度のアルカリ処理ゼラチンや酸化処理ゼラチン、或いは分子量5千～3万程度の低分子量ゼラチンを好ましく用いることができる。特に核生成時には酸化処理ゼラチンや低分子量ゼラチン、酸化処理した低分子量ゼラチンを好適に用いることができる。

【0052】ハロゲン化銀粒子間及び粒子内部におけるハロゲン化銀組成をより精密に制御するために、ハロゲン化銀粒子の沃化銀含有相形成の少なくとも一部を、1種類以上のハロゲン化銀微粒子のみを供給することによって形成することができる。また、同様の理由から、ハロゲン化銀粒子の沃化銀含有相形成の少なくとも一部を、該ハロゲン化銀粒子よりも溶解度の小さいハロゲン化銀粒子の存在下に行なうことができる。溶解度の小さいハロゲン化銀粒子としては沃化銀微粒子乳剤を用いることが望ましい。

【0053】本発明に係るハロゲン化銀粒子の体積換算粒径は1.2 μ m以下が好ましく、0.1～0.8 μ mが更に好ましい。0.1 μ m以下では実用的な感度を得ることが難しく、一方1.2 μ m以上では粒径が大きいことによる写真画像の粒状劣化が顕著なためである。

【0054】尚、本発明のハロゲン化銀乳剤においては、リサーチ・ディスクロージャーNo. 308119（以下RD308119と略す）に記載されている技術を用いることができる。

【0055】下記に記載箇所を示す。

【表1】

【0056】

項目	RD308119
コード組織	993頁 I-A 項
製造方法	993頁 I-A 項及び 994頁 E 項
晶癖(正常晶)	993頁 I-A 項
晶癖(双晶)	993頁 I-A 項
エピタキシャル	993頁 I-A 項
ハロゲン組成(一様)	993頁 I-3 項
ハロゲン組成(一様でない)	993頁 I-3 項
ハロゲンコンバージョン	994頁 I-C 項
ハロゲン置換	994頁 I-C 項
金属含有	994頁 I-D 項
単分散	995頁 I-F 項
溶媒添加	995頁 I-F 項
潜像形成位置(表面)	995頁 I-G 項
潜像形成位置(内部)	995頁 I-G 項
適用感材(ネガ)	995頁 I-H 項
適用感材(ポジ)	995頁 I-H 項
乳剤を混合して用いる	995頁 I-J 項
脱塩	995頁 II-A 項

【0057】本発明のハロゲン化銀乳剤には、公知の方法に従い、物理熱成や他の化学熱成及び分光増感を施すことができる。

【0058】このような工程で使用される添加剤としては、リサーチ・ディスクロージャーNo. 17643、No. 18716及びNo. 308119（それぞれ、

以下RD17643、RD18716、RD308119と略す）に記載されているものを用いることができる。下記に記載箇所を示す。

【0059】

【表2】

項目	RD308119	RD17643	RD18716
化学増感剤	996頁 III-A 項	23頁	648頁
分光増感剤	996頁 IV-A-A,B,C,D,H,I,J 項	23~24頁	648~649頁
強色増感剤	996頁 IV-A-E 項	23~24頁	648~649頁
カブリ防止剤	998頁 IV	24~25頁	649頁
安定剤	998頁 IV	24~25頁	649頁

【0060】本発明のハロゲン化銀乳剤は、該ハロゲン化銀乳剤に含まれるハロゲン化銀粒子の成長過程における、下式で示される平均粒子間距離が、該ハロゲン化銀粒子の成長開始から成長終了時までの間の、極小値近傍の時期に沃化物イオンを添加して調製することが好ましい。

【0061】一般にハロゲン化銀乳剤の調製工程は、核形成工程（核生成工程及び核の熱成工程から成る）とそれに続く該核の成長工程に大別される。また、予め造り置いた核乳剤（或いは種乳剤）を別途成長させることも可能である。該成長工程は、第1成長工程、第2成長工程、というようにいくつかの段階を含む場合もある。本発明におけるハロゲン化銀粒子の成長過程とは、核（或いは種）形成後から粒子成長終了までの全ての成長工程を意味し、成長開始時とは成長工程の開始時点と言う。

【0062】また、本発明における平均粒子間距離とは、ハロゲン化銀乳剤調製時の反応物（ハロゲン化銀乳剤）溶液内における成長によるハロゲン化銀粒子の空間

的な重心間距離の平均値を意味し、換言すれば、反応物（ハロゲン化銀乳剤）溶液内において、全ての成長粒子が各々等しい空間を有すると仮定した場合に、1個の粒子が有する空間と等しい体積の立方体の1辺長をいう。具体的には下式で定義される値である。

【0063】平均粒子間距離＝（反応液の体積／反応液中の成長粒子数）^{1/3}

ハロゲン化銀粒子の成長過程では、主として粒子成長に供される銀塩水溶液やハロゲン塩水溶液の添加により、反応容器内の反応物溶液量は粒子の成長に伴い増大し、同時に平均粒子間距離も増加する。ハロゲン化銀粒子の成長過程における平均粒子間距離は、ハロゲン化銀粒子成長時の反応物（ハロゲン化銀乳剤）溶液の容量に直接反映される。

【0064】本発明において、ハロゲン化銀粒子の平均粒子間距離の極小値とは、縦軸にハロゲン化銀粒子の平均粒子間距離（ μm ）、横軸に該ハロゲン化銀粒子の成長開始時から成長終了時までの時間を取り得られるグ

ラフにおける極小値又は最小値のうちの少なくとも一つを意味する。すなわち、ハロゲン化銀粒子の平均粒子間距離が減少して増加に転じる点或いは減少していった終了点となればその最終点である。

【0065】前記極小値は複数あってもよく、最小値も含めたそれらのうちの少なくとも一つの近傍の時期に沃化物イオンを添加して調製することが好ましい。

【0066】本発明において近傍の時期とは、前記極小値を示す時点又は最小値を示す時点に対して、時間で±30分の範囲内が好ましく、より好ましくは±15分の範囲内であり、特に好ましくは±5分の範囲内である。この範囲内の時期に沃化物イオンを添加することが重要である。

【0067】ハロゲン化銀粒子の内部に転位線を形成させる場合、該極小値はハロゲン化銀粒子の成長開始時から成長終了時までのうちの比較的早い時期に設定することが好ましい。また、ハロゲン化銀粒子の周辺部に転位線を形成させる場合、該極小値はハロゲン化銀粒子の成長開始時から成長終了時までのうちの比較的遅い時期に設定することが好ましい。

【0068】本発明のハロゲン化銀粒子の製造に適用できるハロゲン化銀乳剤の製造装置の一態様として、限外濾過装置によって粒子成長過程における平均粒子間距離を任意に制御し、持続することが可能なハロゲン化銀乳剤の製造装置の一例を図1を参考に説明する。

【0069】反応容器1は最初から、分散媒体3を含有している。この装置は反応容器1に、少なくとも1種の銀塩水溶液、好ましくは硝酸銀水溶液を添加するための銀添加ライン4と、少なくとも1種のハロゲン化塩水溶液、好ましくは臭素や沃素、塩素のアルカリ金属塩水溶液、又はアンモニウム塩水溶液、或いはそれらの混合物を添加するためのハライド添加ライン5を有する。また、ハロゲン化銀乳剤調製過程で、分散媒体及び反応物溶液（分散媒体とハロゲン化銀粒子の混合物）を攪拌するための攪拌機構2を有する。この攪拌機構はあらゆる通常の様式が可能である。銀塩水溶液は銀添加ライン4から、銀添加バルブ20によって制御された流量で反応容器に添加される。ハロゲン塩水溶液はハライド添加ライン5から、ハライド添加バルブ21によって制御された流量で反応容器に添加される。この銀添加ライン4及びハライド添加ライン5を通じての溶液の添加は、液面添加でもよいが、より好ましくは攪拌機構2近傍の液中に添加する方がよい。攪拌機構2は、銀塩水溶液及びハロゲン塩水溶液を分散媒体と混合させ、可溶性銀塩が可溶性ハロゲン化物塩と反応してハロゲン化銀を生成することを可能にする。

【0070】第一段階のハロゲン化銀形成中、即ち核生成工程において、基盤となるハロゲン化銀核粒子を含む分散物（反応物溶液）が生成される。続いて必要に応じて熟成工程を経て核形成工程を終了する。その後、銀塩

水溶液及びハロゲン塩水溶液の添加を継続すると、第二段階のハロゲン化銀形成、即ち成長工程段階へ移り、その工程で反応生成物として生じた追加のハロゲン化銀が、最初に生成されたハロゲン化銀核粒子の上に沈積して、これら粒子のサイズを増大させる。本発明では、反応容器への銀塩水溶液及びハロゲン塩水溶液の添加による粒子形成過程で、反応容器内の反応物溶液の一部が循環ポンプ13によって、液取り出しライン8を通して限外濾過ユニット12に送られ、液戻しライン9を通して反応容器に戻される。その際、液戻しライン9の途中に設けられた圧力調整用バルブ18により限外濾過ユニット12にかかる圧力を調節して、反応物溶液中に含まれる水溶性塩の溶液の一部を限外濾過ユニットにより分離し、透過液排出ライン10を通して系外に排出する。このような方法で、反応容器への銀塩水溶液及びハロゲン塩水溶液の添加による粒子成長過程においても、粒子間距離を任意に制御しながらの粒子形成が可能となる。

【0071】本発明においてこの方法を適用するときには、限外濾過膜によって分離される水溶性塩の溶液の透過液量（限外濾過フラックス）を任意に制御することが好ましい。例えばその場合には、透過液排出ライン10の途中に設けられた流量調節用バルブ19を用いて限外濾過フラックスを任意に制御できる。その際、限外濾過ユニット12の圧力変動を最小限に抑えるために、透過液戻りライン11の途中に設けられたバルブ25を開放して透過液戻りライン11を使用しても良い。或いは、バルブ25を閉じて透過液戻りライン11を使用しなくとも良く、それは操作条件により任意に選択することが可能である。また限外濾過フラックスの検出には透過液排出ライン10の途中に設けられた流量計14を使用しても良いし、透過液受け容器27と秤28を用いて重量変化により検出しても良い。

【0072】本発明において、粒子成長過程における限外濾過法による濃縮は、粒子形成過程を通じて連続して実施しても良いし、断続的に実施しても良い。但し、粒子成長過程において限外濾過法を適用する場合には、限外濾過工程への反応物溶液の循環を開始した以降は、少なくとも粒子形成終了時まで反応物溶液の循環を継続することが好ましい。従って、濃縮を中断している時も限外濾過ユニットへの反応物溶液の循環は継続していることが好ましい。これは、反応容器内の粒子と限外濾過工程の粒子間における成長偏在を回避するためである。また、限外濾過工程を通る循環流量は十分に高くすることが好ましい。具体的には、ハロゲン化銀反応物溶液の液取り出しライン及び液戻しラインを含む限外濾過ユニット内における滞留時間は、30秒以内が好ましく、15秒以内がより好ましく、更には10秒以内が特に好ましい。

【0073】液取り出しライン8、液戻しライン9、限外濾過ユニット12及び循環ポンプ13等を介し限外濾

過工程の容積は、反応容器容積の容積の30%以下であることが好ましく、20%以下であることがより好ましく、10%以下であることが特に好ましい。

【0074】このように、限外濾過工程を適用することにより、全ハロゲン化銀反応物溶液の容量は粒子形成中に任意に低下させることができる。また、添加ライン7から水を添加することによって、ハロゲン化銀反応物溶液の容量を任意に保つことも可能である。

【0075】本発明において、限外濾過を実施する際に用いることができる限外濾過モジュール及び循環ポンプに特別な制限はないが、ハロゲン化銀乳剤に作用して写真性能等に悪影響を及ぼすような材質及び構造は避けることが好ましい。また、限外濾過モジュールに用いられる限外濾過膜の分隔壁も任意に選択することができる。例えば、ハロゲン化銀乳剤に含まれるゼラチン等の分散媒や乳剤調製時に使用した化合物を粒子成長過程で除去したい場合には、除去対象物の分子量以上の分隔壁を有する限外濾過膜を選択することができ、また、

除去したくない場合には、除去対象物の分子量以下の分隔壁を有する限外濾過膜を選択することができる。

【0076】上記、本発明に関するハロゲン化銀乳剤の調製方法、調製工程、調製装置などに関しては、特開昭50-45625号、同56-501776号、同62-113137号、特開平2-172816号、同2-172817号、同3-140946号、同5-100340号、同6-67326号、同6-161004号等に開示されている。

【0077】本発明においては、前記ハロゲン化銀乳剤に各種写真用添加剤を加え、写真構成層として支持体上に塗設することによって、本発明の目的にかなうハロゲン化銀写真感光材料を得ることができる。

【0078】本発明に使用できる公知の写真用添加剤も上記リサーチ・ディスクロージャーに記載されている。下記に記載箇所を示す。

【0079】

【表3】

項目	RD308119	RD17643	RD18716
色濁り防止剤	1002頁 VII-I項	25頁	650頁
色素画像安定剤	1001頁 VII-J項	25頁	
増白剤	998頁 V	24頁	
紫外線吸収剤	1003頁 VIII-C項, XIII項	25~26頁	
光吸収剤	1003頁 VIII	25~26頁	
光散乱剤	1003頁 VIII		
フィルター染料	1003頁 VIII		
バインダ	1003頁 IX	26頁	651頁
スタチック防止剤	1006頁 XIII	27頁	650頁
硬膜剤	1004頁 X	26頁	651頁
可塑剤	1006頁 XII	27頁	650頁
潤滑剤	1006頁 XII	27頁	650頁
活性剤・塗布助剤	1005頁 XI	26~27頁	650頁
マット剤	1007頁 XVI		
現像剤（感材中に含有）	1011頁 XXB項		

【0080】本発明には種々のカプラーを使用することができ、その具体例は上記リサーチ・ディスクロージャーに記載されている。

【0081】下記に関連ある記載箇所を示す。

【0082】

【表4】

項目	RD308119	RD17643
イエローカプラー	1001頁 VII-D項	VII C~G項
マゼンタカプラー	1001頁 VII-D項	VII C~G項
シアンカプラー	1001頁 VII-D項	VII C~G項
カラードカプラー	1002頁 VII-G項	VII G項
DIRカプラー	1001頁 VII-F項	VII F項
BARカプラー	1002頁 VII-F項	
その他の有用残基放出カプラー	1001頁 VII-F項	
アルカリ可溶カプラー	1001頁 VII-E項	

【0083】本発明に使用する添加剤は、RD308119XIVに記載されている分散法などにより添加することができる。

【0084】本発明においては、前述RD17643 28頁、RD18716 647~8頁及びRD308119XIXに記載されている支持体を使用することができ、

きる。

【0085】本発明の感光材料には、前述RD308119VII-K項に記載されているフィルター層や中間層などの補助層を設けることができ、更に、前述RD308119VII-K項に記載されている順層、逆層、ユニット構成等の様々な層構成をとることができる。

【0086】本発明は、一般用もしくは映画用のカラーネガフィルム、スライド用もしくはテレビ用のカラー反転フィルム、カラーペーパー、カラーポジフィルム、カラー反転ペーパーに代表される種々のカラー感光材料に適用することができる。

【0087】本発明の感光材料は、前述RD1764328～29頁、RD18716647頁及びRD308119XIXに記載された通常の方法によって、現像処理することができる。

【0088】

【実施例】以下に、本発明を実施例を挙げて具体的に説明するが、本発明はこれらの実施態様に限定されるもの

ではない。

【0089】以下に示す全ての乳剤は、容積が32Lの反応容器を用いて調製した。また、限外濾過ユニットとしては旭化成SIP-1013、循環ポンプとしてはDAIDO Rotary Pumpを使用した。限外濾過工程の乳剤循環部分の容積は1.2Lであり、15L/分の一定流速で乳剤を循環させた。粒子成長過程における粒子間距離の制御は、上記限外濾過工程における透過フラックスを適宜制御して行った。

【0090】(Em-100の調製)

〔核生成工程〕反応容器内の下記ゼラチン溶液B-101を30℃に保ち、特開昭62-160128号公報記載の混合攪拌装置を用いて攪拌回転数400回転/分で攪拌しながら、1Nの硫酸を用いてpHを1.96に調整した。その後ダブルジェット法を用いてS-101液とX-101液を一定の流量で1分間で添加し核形成を行った。

【0091】

(B-101)

低分子量ゼラチン(平均分子量2万)	32.4g
臭化カリウム	9.92g
H ₂ O	12938.0ml

(S-101)

硝酸銀	50.43g
H ₂ O	225.9ml

(X-101)

臭化カリウム	35.33g
H ₂ O	224.7ml

〔熟成工程〕上記添加終了後に下記G-101液を加え、30分間を要して60℃に昇温した。昇温後、1Nの水酸化カリウムを用いてpHを5.8に調整し、更に20分間保持した。この間溶液の銀電位(飽和銀-塩化

銀電極を比較電極として銀イオン選択電極で測定)を1Nの臭化カリウム溶液を用いて14mVに制御した。

【0092】

(G-101)

アルカリ処理不活性ゼラチン(平均分子量10万)	139.1g
下記〔化合物A〕の10重量%メタノール溶液	4.64ml
H ₂ O	3266.0ml
〔化合物A〕: $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}]_{19.8}$ $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ (m+n=9.77)	

〔粒子成長工程-1〕熟成終了後、続いてダブルジェット法を用いてS-102液とX-102液を流量を加速しながら(終了時と開始時の添加流量の比が約1.2倍)38分間で添加した。添加終了後にG-102液を加え、攪拌回転数を550回転/分に調整した後、引き続

いてS-103液とX-103液を流量を加速しながら(終了時と開始時の添加流量の比が約2倍)40分間で添加した。この間溶液の銀電位を1Nの臭化カリウム溶液を用いて14mVに制御した。

【0093】

(S-102)

硝酸銀	639.8g
H ₂ O	2866.2ml

(X-102)

臭化カリウム	448.3g
H ₂ O	2850.7ml

(G-102)

アルカリ処理不活性ゼラチン（平均分子量10万）	203.4g
前記〔化合物A〕の10重量%メタノール溶液	6.20ml
H ₂ O	1867.0ml
(S-103)	
硝酸銀	989.8g
H ₂ O	1437.2ml
(X-103)	
臭化カリウム	679.6g
沃化カリウム	19.35g
H ₂ O	1412.0ml

〔粒子成長工程-2〕上記添加終了後に、反応容器内の溶液温度を20分を要して40℃に降温した。その後、3.5Nの臭化カリウム水溶液を用いて反応容器内の銀電位を-32mVに調整し、続いて平均粒径0.05μmのAgI微粒子乳剤を0.283モル相当量加えた

(S-104)	
硝酸銀	672.0g
H ₂ O	975.8ml
(X-104)	
臭化カリウム	470.8g
H ₂ O	959.4ml

上記乳剤調製における反応容器内の反応物溶液の最大量は28.9Lであった。従って、反応容器の単位容積(L)当たり0.49モルに相当するハロゲン化銀乳剤の調製が可能である。

【0095】上記成長終了後に常法に従い脱塩・水洗処理を施し、ゼラチンを加えて良く分散し、40℃にてpHを5.8、pAgを8.1に調整した。かくして得られた乳剤をEm-100とする。

【0096】(Em-200の調製)図1と同様の構成を有するハロゲン化銀乳剤製造設備を用いて、以下の手

(B-201)	
低分子量ゼラチン（平均分子量2万）	32.4g
臭化カリウム	9.92g
H ₂ O	12938.0ml
(S-201)	
硝酸銀	50.43g
H ₂ O	225.9ml
(X-201)	
臭化カリウム	35.33g
H ₂ O	224.7ml

〔熟成工程〕核生成工程終了後にG-201液を加えた後、30分間を要して60℃に昇温しその状態で20分間保持した。続いて、アンモニア水溶液を加えてpHを9.3に調整し更に7分間保持した後、1Nの硝酸水溶

(G-201)	
アルカリ処理不活性ゼラチン（平均分子量10万）	139.1g
前記〔化合物A〕の10重量%メタノール溶液	4.64ml
H ₂ O	3266.0ml

〔粒子成長工程-1〕熟成終了後 続いてダブルジェッ

後、S-104液とX-104液を流量を加速しながら（終了時と開始時の添加流量の比が1.2倍）7分間で添加した。

【0094】

順によりハロゲン化銀乳剤を調製した。

【0097】〔核生成工程〕反応容器内の下記ゼラチン溶液B-201を30℃に保ち、特開昭62-160128号公報記載の混合攪拌装置を用いて攪拌回転数400回転/分で攪拌しながら、1Nの硫酸を用いてpHを1.96に調整した。その後ダブルジェット法を用いてS-201液とX-201液を一定の流量で1分間で添加し核形成を行った。

【0098】

液を用いてpHを5.8に調整した。この間溶液の銀電位を1Nの臭化カリウム溶液を用いて8mVに制御した。

【0099】

ト法を用いてS-202液とX-202液を流量を加速

しながら（終了時と開始時の添加流量の比が約1.2倍）38分間で添加した。この間溶液の銀電位を1Nの臭化カリウム溶液を用いて6mVに制御した。添加終了後にG-202液を加え、攪拌回転数を550回転/分に調整した後、引き続いてS-203液とX-203液を流量を加速しながら（終了時と開始時の添加流量の比が約2倍）40分間で添加した。この間溶液の銀電位を1N

(S-202)

硝酸銀	639.8g
H ₂ O	2866.2ml

(X-202)

臭化カリウム	448.3g
H ₂ O	2850.7ml

(G-202)

アルカリ処理不活性ゼラチン（平均分子量10万）	203.4g
前記〔化合物A〕の10重量%メタノール溶液	6.20ml
H ₂ O	1867.0ml

(S-203)

硝酸銀	989.8g
H ₂ O	1437.2ml

(X-203)

臭化カリウム	679.6g
沃化カリウム	19.35g
H ₂ O	1412.0ml

〔粒子成長工程-2〕上記添加終了後に、反応容器内の溶液温度を20分を要して40℃に降温した。その後、3.5Nの臭化カリウム水溶液を用いて反応容器内の銀電位を-32mVに調整し、続いて平均粒径0.05μmのAgI微粒子乳剤を0.283モル相当量加えた後、S-204液とX-204液を流量を加速しながら

(S-204)

硝酸銀	672.0g
H ₂ O	975.8ml

(X-204)

臭化カリウム	470.8g
H ₂ O	959.4ml

上記乳剤調製における反応容器内の反応物溶液の最大量は20.3Lであった。従って、反応容器の単位容積（L）当たり0.70モルに相当するハロゲン化銀乳剤の調製が可能である。

【0102】上記成長終了後に常法に従い脱塩・水洗処理を施し、ゼラチンを加えて良く分散し、40℃にてpHを5.8、pAgを8.1に調整した。かくして得られた乳剤をEm-200とする。

【0103】（Em-300の調製）図1と同様の構成を有するハロゲン化銀乳剤製造設備を用いて、以下の手

(B-301)

酸処理ゼラチン（平均分子量10万）	32.4g
臭化カリウム	9.92g
H ₂ O	12938.0ml

の臭化カリウム溶液を用いて8mVから4mVに連続的に変化させた。また、S-202液及びX-202液の添加と同時に、反応容器内の反応物溶液を限外濾過ユニットへ循環させて濃縮を実施することにより、平均粒子間距離は粒子成長工程-1の全域に亘って、粒子成長工程-1開始時の平均粒子間距離に保った。

【0100】

（終了時と開始時の添加流量の比が1.2倍）7分間で添加した。尚、粒子成長工程-1における濃縮処理終了後から粒子成長工程-2終了まで、限外濾過ユニットへの反応物溶液の循環を継続した。

【0101】

順によりハロゲン化銀乳剤を調製した。

【0104】〔核生成工程〕反応容器内の下記ゼラチン溶液B-301を30℃に保ち、特開昭62-160128号公報記載の混合攪拌装置を用いて攪拌回転数400回転/分で攪拌しながら、1Nの硫酸を用いてpHを1.96に調整した。その後ダブルジェット法を用いてS-301液とX-301液を一定の流量で1分間で添加し核形成を行った。

【0105】

(S-301)

硝酸銀	50.43g
H ₂ O	225.9ml

(X-301)

臭化カリウム	35.33g
H ₂ O	224.7ml

〔熟成工程〕核生成工程終了後にG-301液を加えた後、30分間を要して60℃に昇温しその状態で20分間保持した。続いて、アンモニア水溶液を加えてpHを9.3に調整し更に7分間保持した後、1Nの硝酸水溶

液を用いてpHを5.8に調整した。この間溶液の銀電位を1Nの臭化カリウム溶液を用いて4mVに制御した。

【0106】

(G-301)

酸処理ゼラチン(平均分子量10万)	139.1g
前記〔化合物A〕の10重量%メタノール溶液	4.64ml
H ₂ O	3266.0ml

〔粒子成長工程-1〕熟成終了後、続いてダブルジェット法を用いてS-302液とX-302液を流量を加速しながら(終了時と開始時の添加流量の比が約1.2倍)38分間で添加した。この間溶液の銀電位を1Nの臭化カリウム溶液を用いて6mVに制御した。添加終了後にG-302液を加え、攪拌回転数を550回転/分に調整した後、引き続いてS-303液とX-303液を流量を加速しながら(終了時と開始時の添加流量の比が約

2倍)40分間で添加した。この間溶液の銀電位を1Nの臭化カリウム溶液を用いて4mVから-2mVに連続的に変化させた。また、S-302液及びX-302液の添加と同時に、反応容器内の反応物溶液を限外濾過ユニットへ循環させて濃縮を実施することにより、平均粒子間距離は粒子成長工程-1の全域に亘って、粒子成長工程-1開始時の平均粒子間距離に保った。

【0107】

(S-302)

硝酸銀	639.8g
H ₂ O	2866.2ml

(X-302)

臭化カリウム	448.3g
H ₂ O	2850.7ml

(G-302)

アルカリ処理不活性ゼラチン(平均分子量10万)	203.4g
前記〔化合物A〕の10重量%メタノール溶液	6.20ml
H ₂ O	1867.0ml

(S-303)

硝酸銀	989.8g
H ₂ O	1437.2ml

(X-303)

臭化カリウム	679.6g
沃化カリウム	19.35g
H ₂ O	1412.0ml

〔粒子成長工程-2〕上記添加終了後に、反応容器内の溶液温度を20分を要して40℃に降温した。その後、3.5Nの臭化カリウム水溶液を用いて反応容器内の銀電位を-52mVに調整し、続いて平均粒径0.05μmのAgI微粒子乳剤を0.283モル相当量加えた後、S-304液とX-304液を流量を加速しながら

(終了時と開始時の添加流量の比が1.2倍)7分間で添加した。尚、粒子成長工程-1における濃縮処理終了後から粒子成長工程-2終了まで、限外濾過ユニットへの反応物溶液の循環を継続した。

【0108】

(S-304)

硝酸銀	672.0g
H ₂ O	975.8ml

(X-304)

臭化カリウム	470.8g
--------	--------

H₂O

上記乳剤調製における反応容器内の反応物溶液の最大量は20.3Lであった。従って、反応容器の単位容積(L)当たり0.70モルに相当するハロゲン化銀乳剤の調製が可能である。

【0109】上記成長終了後に常法に従い脱塩・水洗処理を施し、ゼラチンを加えて良く分散し、40℃にてpHを5.8、pAgを8.1に調整した。かくして得られた乳剤をEm-300とする。

【0110】(Em-400の調製)以下に示す各工程以外は、Em-300と同様にしてEm-400を調製した。

【0111】〔粒子成長工程-1〕熟成工程終了後、続いてダブルジェット法を用いてS-302液とX-302液を流量を加速しながら(終了時と開始時の添加流量の比が約1.2倍)38分間で添加した。この間溶液の銀電位を1Nの臭化カリウム溶液を用いて6mVに制御した。添加終了後にG-302液を加え、攪拌回転数を550回転/分に調整した後、引き続いてS-303液とX-303液を流量を加速しながら(終了時と開始時の添加流量の比が約2倍)40分間で添加した。この間溶液の銀電位を1Nの臭化カリウム溶液を用いて4mVから-2mVに連続的に変化させた。また、S-302液及びX-302液の添加と同時に、反応容器内の反応物溶液を限外濾過ユニットへ循環させて濃縮を実施することにより、平均粒子間距離は粒子成長工程-1の全域に亘って、粒子成長工程-1開始時の平均粒子間距離に保った。

【0112】〔粒子成長工程-2〕粒子成長工程-1添加終了後に、反応容器内の溶液温度を20分を要して40℃に降温した。その後、3.5Nの臭化カリウム水溶液を用いて反応容器内の銀電位を-32mVに調整し、続いて平均粒径0.05μmのAgI微粒子乳剤を0.

959.4ml

283モル相当量加えた後、S-304液とX-304液を流量を加速しながら(終了時と開始時の添加流量の比が1.2倍)7分間で添加した。また、粒子成長工程-1から継続して濃縮を実施し、粒子成長工程-2における平均粒子間距離を一次的に減少させ、粒子成長工程-2終了時には粒子成長工程-1開始時の平均粒子間距離の0.7倍となるように制御した。

【0113】Em-400の調製における反応容器内の反応物溶液の最大量は17.1Lであった。従って、反応容器の単位容積(L)当たり0.83モルに相当するハロゲン化銀乳剤の調製が可能である。

【0114】(乳剤Em-500の調製)以下の記載以外は、Em-400と同様にしてEm-500を調製した。

【0115】粒子成長工程-2において、反応容器内の溶液温度を40℃に降温した後、限外濾過ユニットを用いて、平均粒子間距離を粒子成長工程-1開始時の平均粒子間距離の0.65倍にし、以降粒子成長終了時までこの平均粒子間距離を保った。

【0116】Em-500調製における反応容器内の反応物溶液の最大量は17.1Lであった。従って、反応容器の単位容積(L)当たり0.83モルに相当するハロゲン化銀乳剤の調製が可能である。

【0117】上記各乳剤の調製時に、成長過程のハロゲン化銀乳剤のサンプリングを適宜実施して電子顕微鏡で観察したが、いずれのハロゲン化銀乳剤においてもハロゲン化銀粒子の成長過程における新たなハロゲン化銀粒子の生成及びその成長は認められなかった。

【0118】以上のように調製した各乳剤の特徴をレプリカ法を用いて調べた。その結果を以下に示す。

【0119】

【表5】

乳剤 No.	体積換算粒径 の変動係数 %	平均 AR	AR≥5 の粒子の 投影面積比率 %	AR≥8 の粒子の 投影面積比率 %	フリンジ部の 転位線本数 本	転位線本数 粒子間分布の 変動係数 %	沃化銀含有率 の粒子間分布 の変動係数 %
100	26	5.4	72	-	20	35	32
200	7	5.4	85	-	27	33	28
300	9	8.9	-	99	32	27	25
400	9	8.6	-	98	37	23	21
500	8	8.5	-	96	40	19	18

【0120】〔感光材料試料No.101～No.105の作製〕前記各乳剤Em-100～Em-500を52℃に保持しながら、下記増感色素SSD-1、SSD-2、SSD-3を加えた。20分間熟成した後、チオ硫酸ナトリウムを加え、更に塩化金酸とチオシアン酸カリウムを添加した。各乳剤ごとに最適な感度-カブリが得られるように熟成を行った後、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾールと4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラアザインデンを加えて安定化

した。各乳剤に対する増感色素、増感剤、安定剤の添加量と熟成時間は、1/200秒露光時の感度-カブリ関係が最適になるように設定した。

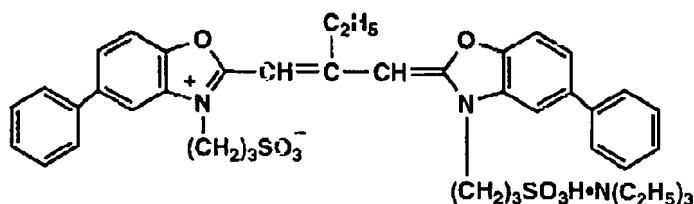
【0121】増感処理を施したEm-100～Em-500の各乳剤に、後記のカプラーMCP-1を酢酸エチル、トリクレジルフォスフェートに溶解しゼラチンを含む水溶液中に乳化分散した分散物、延展剤、及び硬膜剤等の一般的な写真添加剤を加えて塗布液を調製し、下塗りを行った酢酸セルロースフィルム支持体上に常法に

従い塗布し乾燥してカラー感光材料試料No. 101～
No. 105を作製した。

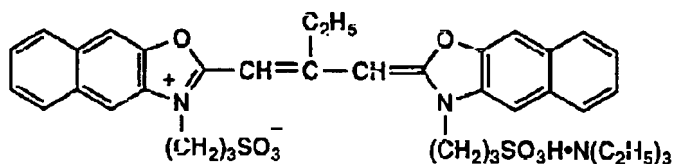
【0122】

【化1】

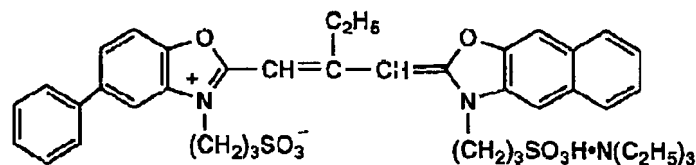
SSD-1



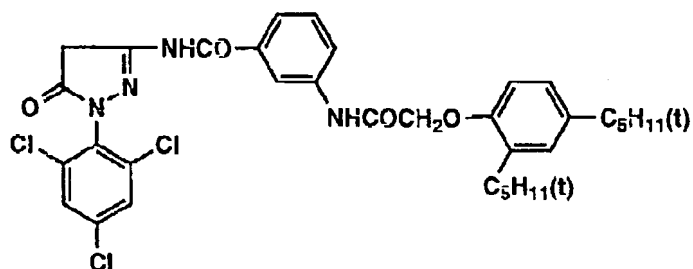
SSD-2



SSD-3



MCP-1



【0123】これらの試料作製直後に各試料に対して、色温度5400°Kの光源を用い東芝ガラスフィルター（Y-48）を通してウェッジ露光を行い、下記の処理工程に従って現像処理を行った。また、圧力耐性を評価するために、各試料を23℃、相対湿度55%の雰囲気

（処理工程）

処理工程	処理時間	処理温度	補充量
発色現像	3分15秒	38±0.3℃	780ml
漂 白	45秒	38±2.0℃	150ml
定 着	1分30秒	38±2.0℃	830ml

下に24時間保持した後、同条件下で引掻強度試験器（新東科学製）を用いて、先端の曲率半径が0.025mmの針に5gの荷重をかけて定速で試料表面を走査し、同様の処理を施した。

【0124】

安定 1分 38±5.0℃ 830ml
乾燥 1分 55±5.0℃

*補充量は感光材料1m²当たりの値である。

【0125】発色現像液、漂白液、定着液、安定液及び 【0126】

その補充液は、以下のものを使用した。

発色現像液及び発色現像補充液	現像液	補充液
水	800ml	800ml
炭酸カリウム	30g	35g
炭酸水素ナトリウム	2.5g	3.0g
亜硫酸カリウム	3.0g	5.0g
臭化ナトリウム	1.3g	0.4g
沃化カリウム	1.2mg	—
ヒドロキシルアミン硫酸塩	2.5g	3.1g
塩化ナトリウム	0.6g	—
4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(β-ヒドロキシルエチル) アニリン硫酸塩	4.5g	6.3g
ジエチレントリアミン五酢酸	3.0g	3.0g
水酸化カリウム	1.2g	2.0g
水を加えて1リットルとし、水酸化カリウム又は20%硫酸を用いて発色現像 液はpH10.06に、補充液はpH10.18に調整する。		

【0127】

漂白液及び漂白補充液	漂白液	補充液
水	700ml	700ml
1,3-ジアミノプロパン四酢酸鉄(III)アンモニウム	125g	175g
エチレンジアミン四酢酸	2g	2g
硝酸ナトリウム	40g	50g
臭化アンモニウム	150g	200g
氷酢酸	40g	56g
水を加えて1リットルとし、アンモニア水又は氷酢酸を用いて漂白液はpH4 .4に、補充液はpH4.0に調整する。		

【0128】

定着液及び定着補充液	定着液	補充液
水	800ml	800ml
チオシアン酸アンモニウム	120g	150g
チオ硫酸アンモニウム	150g	180g
亜硫酸ナトリウム	15g	20g
エチレンジアミン四酢酸	2g	2g
アンモニア水又は氷酢酸を用いて定着液はpH6.2に、補充液はpH6.5 に調整後、水を加えて1リットルとする。		

【0129】

安定液及び安定補充液	
水	900ml
p-オクチルフェノールのエチレンオキシド10モル付加物	2.0g
ジメチロール尿素	0.5g
ヘキサメチレンテトラミン	0.2g
1,2-ベンゾイソチアゾリン-3-オン	0.1g
シロキサン(UCC製L-77)	0.1g
アンモニア水	0.5ml
水を加えて1リットルとした後 アンモニア水又は50%硫酸を用いてpH8	

．5に調整する。

【0130】被圧によるカブリ増加は、未露光部における荷重が加えられた部分の濃度増加量を測定し、試料No. 101の濃度増加量を100とする相対値($\Delta Dp1$)で示した(この値が小さいほど被圧によるカブリ増加が小さく圧力耐性に優れることを意味する)。被圧による感度低下は、($D_{max}-D_{min}$)/2の濃度部における荷重が加えられた部分の濃度低下量を測定し、試料No. 101の濃度低下量を100とする相対値($\Delta Dp2$)で示した(この値が小さいほど被圧による感度低下が小さく圧力耐性に優れることを意味する)。

【0131】乳剤保存性評価

ハロゲン化銀粒子が形成され、脱塩された後の未増感のハロゲン化銀乳剤を、

(1)ただちに化学増感及び分光増感を施し、次いで各種写真用添加剤を添加して支持体上に塗布、乾燥し、センシトメトリー評価を行なう

(2)化学増感及び分光増感を施さないで冷却してゲル化させ、密封して15℃の冷蔵庫にそれぞれ保存し、1ヶ月後に一部を加温溶解して、(1)と同じ化学増感及び分光増感を施し、次いで各種写真用添加剤を添加して支持体上に塗布、乾燥し、センシトメトリー評価を行なう

の方法により、ハロゲン化銀乳剤の冷蔵保存安定性を評価した。センシトメトリー評価は、(1)に対する

(2)の、カブリ濃度増加分 ΔF と、相対感度変動(最小濃度値+0.3の点) ΔS で行なった。なお、15℃の冷蔵庫での1ヶ月の保存は、5℃の冷蔵庫での約1年の保存に相当した。各試料について得られた結果を下記に示す。

【0132】

【表6】

試料 No.	乳剤試料 No.	相対感度	耐 圧 性		乳 剤 保 存 性		備 考
			$\Delta Dp1$	$\Delta Dp2$	ΔF	ΔS %	
101	100	100	100	100	0.03	-15	比 較
102	200	116	95	96	0.02	-12	比 較
103	300	125	90	93	0.02	-8	本発明
104	400	130	85	76	0.01	-6	本発明
105	500	138	73	62	0.01	-6	本発明

【0133】表6から、本発明により高感度で耐圧性に優れ、かつ乳剤の冷蔵保存安定性を改良したハロゲン化銀乳剤とハロゲン化銀写真感光材料が得られたことがわかる。

【0134】実施例2

(Em-600の調製)以下の記載以外は、Em-300と同様にしてEm-600を調製した。

【0135】粒子成長工程-2のAgI微粒子乳剤の添加位置を、粒子成長工程-1のS-302液とX-302液の添加が終了後でG-302添加前に変更し、か

つ、限外濾過ユニットを用いて、粒子成長工程-1のAgI微粒子乳剤の添加直前5分前の平均粒子間距離を、粒子成長開始時の平均粒子間距離の0.7倍とした。その後徐々に増加させ、粒子成長工程-1の終了時及び粒子成長工程-2の平均粒子間距離は、粒子成長開始時の平均粒子間距離の1.0倍とした。得られたEm-600の特性を下記に示す。

【0136】

【表7】

乳 剤 No.	体積換算粒径 の変動係数	平均 AR	AR ≥ 5 の粒子の 投影面積比率 %	AR ≥ 8 の粒子の 投影面積比率 %	粒子内部の 転位線本数 本	転位線本数 粒子間分布の 変動係数 %	沃化銀含有率 の粒子間分布 の変動係数 %
600	11	8.6	—	95	30	29	28

【0137】以下、実施例1と同様の増感を施したEm-600を用いた本発明の試料201を作製し、実施例1と同様に評価を行なった結果を以下に示すが、本発明

の効果を奏したことがわかる。

【0138】

試料No.	乳剤No.	相対感度	耐圧性		乳剤保存性	
			$\Delta Dp1$	$\Delta Dp2$	ΔF	ΔS
201	600	122	93	95	0.02	-10%

実施例3

(Em-700の調製)以下の記載以外は、Em-300と同様にしてEm-700を調製した。

【0139】粒子成長工程-2のAgI微粒子乳剤の添加位置を、粒子成長工程-1のS-302液とX-302

2液の添加が終了後でG-302添加前に変更し、またAgI微粒子乳剤の添加量はEm-300の場合の1/4とした。

【0140】更に限外濾過ユニットを用いて、粒子成長工程-1のAgI微粒子乳剤の添加直前5分前の平均粒

子間距離を、粒子成長開始時の平均粒子間距離の0.65倍とし、その後0.7倍の状態に粒子成長工程-1の終了時まで維持した。粒子成長工程-2からは平均粒子間距離を徐々に増加させ、成長工程-2の終了時には粒

子成長開始時の平均粒子間距離の1.0倍とした。得られた乳剤の特性を以下に示す。

【0141】

【表8】

乳剤 No.	体積換算粒径 の変動係数 %	平均 AR	AR \geq 5 の粒子の 投影面積比率 %	AR \geq 8 の粒子の 投影面積比率 %	主平面部の 転位線本数 本	転位線本数 粒子間分布の 変動係数 %	沃化銀含有率 の粒子間分布 の変動係数 %
100	10	8.8	—	96	31	28	26

【0142】以下、実施例1と同様の増感を施したEm-700を用いた本発明の試料301を作製し、実施例1と同様に評価を行なった結果を以下に示すが、本発明

試料No. 乳剤No. 相対感度

301 700 124

実施例4

(Em-800の調製)以下の記載以外は、Em-300と同様にしてEm-800を調製した。

【0144】粒子成長工程-2のAgI微粒子乳剤の代わりに、沃化物イオン放出剤であるp-ヨードアセトアミドベンゼンスルホン酸ナトリウムを等モル量添加し、かつ限外濾過ユニットを用いて、粒子成長工程-2からは平均粒子間距離を徐々に低下させ、該沃化物イオン放出剤の添加10分前の平均粒子間距離は、粒子成長開始

の効果を奏したことがわかる。

【0143】

耐圧性 乳剤保存性
 $\Delta Dp1$ $\Delta Dp2$ ΔF ΔS
 91 94 0.02 -9%

時の平均粒子間距離の0.65倍とし、その後イオン交換水のみを添加して該沃化物イオン放出剤の添加1分前の平均粒子間距離は、粒子成長開始時の平均粒子間距離の1.0倍とした。その後、粒子成長工程-2が終了するまで、1.0倍を維持した。得られた乳剤の特性を以下に示す。

【0145】

【表9】

乳剤 No.	体積換算粒径 の変動係数 %	平均 AR	AR \geq 5 の粒子の 投影面積比率 %	AR \geq 8 の粒子の 投影面積比率 %	頂点近傍の 転位線本数 本	転位線本数 粒子間分布の 変動係数 %	沃化銀含有率 の粒子間分布 の変動係数 %
800	8	8.8	—	97	36	24	22

【0146】以下、実施例1と同様の増感を施したEm-800を用いた本発明の試料401を作製し、実施例1と同様に評価を行なった結果を以下に示すが、本発明

試料No. 乳剤No. 相対感度

401 800 128

の効果を奏したことがわかる。

【0147】

耐圧性 乳剤保存性
 $\Delta Dp1$ $\Delta Dp2$ ΔF ΔS
 88 80 0.01 -5%

【0148】

【発明の効果】本発明により、高感度で耐圧性に優れ、かつ乳剤の冷蔵保存安定性を改良したハロゲン化銀乳剤を得て、更にその乳剤を用いたハロゲン化銀写真感光材料を提供することができた。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の製造設備に適用できるハロゲン化銀乳剤の製造装置の一例を示す概略図である。

【符号の説明】

- 1 反応容器
- 2 攪拌機構
- 3 分散媒体
- 4 銀添加ライン

- 5 ハライド添加ライン
- 6 分散媒体添加ライン
- 7 添加ライン
- 8 液取り出しライン
- 9 液戻しライン
- 10 透過液排出ライン
- 11 透過液戻りライン
- 12 限外濾過ユニット
- 13 循環ポンプ
- 14 流量計
- 15, 16, 17 圧力計
- 18 圧力調整用バルブ
- 19 流量調節用バルブ

- | | |
|----------------|------------|
| 20 銀添加バルブ | 26 限外透過液 |
| 21 ハライド添加バルブ | 27 透過液受け容器 |
| 22 液抜き取りバルブ | 28 秤 |
| 23, 24, 25 バルブ | |

【図1】

